

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

09/555921

422 Rec'd PCT/PTO 06 JUN 2000

1/9/1

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI

(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

003669975

WPI Acc No: 83-29946K/198313

XRAM Acc No: C83-029263

Solid polyurethane adhesive from diphenylmethane diisocyanate - and polyhexamethylene glycol adipate or polybutylene-glycol adipate, prepd. in extruder

Patent Assignee: SYNTH RESINS INST (SYNT-R); VEB SYNTHESSEW SCHWA (SCHW-N)

Inventor: EBERHARDT P; HONNICKE H; KRECH R; MAASS H; NIKLAS M; WIEGLEB K; WUST M

Number of Countries: 002 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
DE 3230009	A	19830324					198313 B
DD 207102	A	19840215					198424
DD 210403	A	19840606					198440

Priority Applications (No Type Date): DD 237277 A 19820209; DD 232642 A 19810818

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
DE 3230009	A		10			

Abstract (Basic): DE 3230009 A

A solid polyurethane adhesive base is prepd. by the reaction-extruder process, with strand or underwater granulation, by reaction of 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (I) with polyhexamethylene glycol adipate (II) and/or polybutadiene glycol adipate (III) with mol. wt. 1000-3000 (1500-2500) and acid number not more than 1.0 (not more than 0.5) mg. KOH/g. pref. in presence of a prim. alcohol chain-regulator. The NCO:OH ratio is 0.85-1.08, at a urethane gp. content of 5-8 mols.%. The content of urethane gps. is regulated by varying the mol. wt. of (II) and/or (III), and/or by proportional addn. of not more than 0.45 mols., w.r.t. 1 mol. polyester, of a low-mol. diol.

The prod. is sol. in weakly polar solvents and has good crystallisation and adhesion, esp. initial adhesion. Elastic and rigid materials can be bonded, e.g. (synthetic) leather, textiles, paper, rubber and synthetics. A partic. use is in the shoe industry.

Title Terms: SOLID; POLYURETHANE; ADHESIVE; DI; PHENYL; METHANE; DI; ISOCYANATE; POLY; HEXA; METHYLENE; GLYCOL; ADIPATE; POLYBUTYLENE; GLYCOL; ADIPATE; PREPARATION; EXTRUDE

Derwent Class: A25; A81; G03

International Patent Class (Additional): C08G-018/42; C09J-003/16

File Segment: CPI

① BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

② Offenlegungsschrift
⑪ DE 32 30 009 A 1

⑳ Aktenzeichen:
㉑ Anmeldetag:
㉒ Offenlegungstag:

P 32 30 009.3
12. 8. 82
24. 3. 83

⑤ Int. Cl. 3:
C 08 G 18/42
C 08 G 18/76
C 08 G 18/66
C 09 J 3/16

DE 32 30 009 A 1

㉓ Unionspriorität: ㉔ ㉕ ㉖

18.08.81 DD WPC08G/232642
09.02.82 DD WPC08G/237277

㉗ Anmelder:

VEB Synthesewerk Schwarzheide Kombinat SYS, DDR
7817 Schwarzheide, DD

㉘ Erfinder:

Niklas, Michael, Dipl.-Chem., DDR 5700 Mühlhausen, DD;
Krech, Rüdiger, Dipl.-Chem., DDR 7817 Schwarzheide, DD;
Maaß, Hans-Jürgen, Dr.-Ing., DDR 8029 Dresden, DD;
Wiegleb, Klaus, Dipl.-Ing., DDR 8090 Dresden, DD;
Hönnicke, Helmut, Dr.-Ing., DDR 8021 Dresden, DD; Wust,
Manfred, Dipl.-Chem., DDR 7840 Senftenberg, DD;
Eberhardt, Peter, DDR 7817 Schwarzheide, DD

Behördeneigentlich

㉙ Verfahren zur Herstellung von festen Polyurethan-Klebstoffen

Die Erfindung betrifft die Herstellung eines gut kristallisierenden Polyurethan-Klebstoffes im Reaktionsextruder. Ziel der Erfindung ist es, auf effektive Weise Polyurethan-Klebstoffe herzustellen, die ausgezeichnete Adhäsionseigenschaften, eine hohe Anfangshaftfestigkeit sowie eine rückstands-freie und rasche Löslichkeit in schwach polaren Lösungsmitteln aufweisen. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Klebstoffe auf Basis 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und Polyhexamethylenglykoladipinat und/oder Polybutylenglykoladipinat, synthetisiert in einem Kennzahlbereich (NCO/OH-Verhältnis) von 0,85 bis 1,08 und einem Urethangruppengehalt von maximal 8 Mol%, hergestellt zur Verarbeitbarkeit auf dem Reaktionsextruder. Der erfindungsgemäße Klebstoff wird vorwiegend als Spezialkleber in der Schuhindustrie eingesetzt. (32 30 009)

DE 32 30 009 A 1

120000

3230009

Verfahren zur Herstellung von festen Polyurethan-Klebstoffen

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von festen Polyurethan-Klebstoffen nach dem Reaktionsextruder-Verfahren mittels Strang- oder Unterwassergranulierung, gemäß dem ein Klebstoff entsteht, der in schwach polaren Lösungsmitteln löslich ist und sich durch gute Kristallisations- und Adhäsionsfähigkeit, insbesondere Anfangshaftfestigkeit auszeichnet, dadurch gekennzeichnet, daß 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat mit Polyhexamethylenglykoladipinat und/oder Polybutylenglykoladipinat mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 3000, vorzugsweise 1500 bis 2500 und einer Säurezahl von $\leq 1,0$ mg KOH/g, vorzugsweise $\leq 0,5$ mg KOH/g unter bevorzugter Anwesenheit eines Kettenregulators vom Typ Primäralkohol in einem NCO/OH-Verhältnis von 0,85 bis 1,08 bei einem Urethangruppengehalt von 5 bis maximal 8 Mol % umgesetzt werden, wobei der Urethangruppengehalt durch Molekulargewichtsvariation des Polyhexamethylenglykoladipinats und/oder Polybutylenglykoladipinats und/oder durch anteilmäßige Zugabe eines niedermolekularen (bis maximal 0,45 Mol, bezogen auf 1 Mol Polyesteralkohol) Diolanteils bestimmt wird.

Verfahren zur Herstellung von festen Polyurethan-Klebstoffen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Polyurethan-Klebstoffes, der sich sowohl im Anschluß an die Synthese nach dem Reaktionsextruder-Verfahren als auch während der Verarbeitung in der Industrie durch gutes Kristallisationsverhalten auszeichnet. Der überwiegend als Zweikomponentensystem verarbeitbare Klebstoff ist gut in schwach polaren Lösungsmitteln löslich und wird zum Verbinden elastischer und starrer Werkstoffe wie Leder, Kunstleder, Textilien, Papier, Gummi, Kunststoffe u. ä. eingesetzt. Ein besonderes Anwendungsgebiet ist die Schuhindustrie, da sich der Klebstoff bei ausreichenden Abluftzeiten und kurzer Preßdauer durch vorzügliche Anfangshaftfestigkeit auszeichnet.

Über die Herstellung von Zweikomponenten-Klebstoffen nach dem Reaktionsextruderverfahren, also unter Ausschluß von Lösungsmitteln, ist nichts bekannt.

Den Stand der Technik repräsentiert ein Dreistufenverfahren, das in der BRD-AS 2 149 836 beschrieben wird. Dementsprechend läuft die Synthese auf Basis üblicher Rohstoffe in der ersten Reaktionsstufe unter Anwesenheit unpolarer bzw. schwach polarer Lösungsmittel ab. In der zweiten Stufe erfolgt eine thermische Nachbehandlung des Lösungsansatzes bei vorzugsweise 70 °C bis 90 °C über 12 bis 72 Stunden, bis kein freies Isocyanat mehr nachweisbar ist. In der dritten Phase schließlich wird das Lösungsmittel bei vermindertem Druck und erhöhter Temperatur über eine Vakuum-Ausdampfschnecke ausgetragen. Die nach diesem Verfahren hergestellten Produkte sind naturgemäß in denjenigen Lösungsmitteltypen leicht löslich, unter deren Anwesenheit sie in der ersten Reaktionsstufe synthetisiert wurden. Schon aus der Darstellung des Verfahrens und der Beschreibung der technischen Mittel geht hervor, daß es relativ aufwendig ist.

In dem WP 214 420 wird ein weiteres bekanntes technologisches Verfahren beschrieben, wonach das Reaktionsgemisch über einen Mischkopf auf ein beheiztes endloses Band ausgetragen, anschließend geschnitten und nach Temperung granuliert wird. Der hierbei vorgeschlagene Lösungsweg garantiert zwar ein in den Qualitätsparametern äußerst stabiles Produkt, jedoch ist der technologische Aufwand sehr hoch.

Der Forderung nach Löslichkeit in schwach polaren Lösungsmitteln kommt entsprechend dem Stand der Technik ausschließlich die Isocyanatbasis Toluylendiisocyanat entgegen.

Kristallisationskinetische Untersuchungen mittels Röntgenbeugung unterstreichen die eindeutig günstigere Voraussetzung einer Rezeptur auf Basis Toluylendiisocyanat für den Reaktionsextruder.

Die Praxis bestätigte, daß dergleichen Rezepturen zwar in technologischen Mehrstufenverfahren beherrschbar sind, jedoch zeigte sich, daß sie auf einem einstufigen Reaktionsextruder infolge schlechter Kristallisation, niedriger Umsatzraten und nicht ausreichender Adhäsionseigenschaften nicht produzierbar sind.

Ziel der Erfindung ist es, in einem Reaktionsextruder und demzufolge auf eine effektive Weise Polyurethanklebstoffe herzustellen, die ausgezeichnete Adhäsionseigenschaften, eine hohe Anfangshaftfestigkeit sowie eine rückstandsfreie und rasche Löslichkeit in schwach polaren Lösungsmitteln aufweisen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von festen Polyurethanklebstoffen zu entwickeln, bei dem als Reaktionspartner in der Polyurethanchemie übliche Komponenten in einem solchen Mengenverhältnis eingesetzt werden, daß ein Polyurethanklebstoff mit den in der Zielstellung genannten Eigenschaften entsteht, wobei

eine hohe Kristallisationsfähigkeit stehen muß und der Widerspruch zwischen dem verwendeten Lösungsmitteltyp des zu konfektionierenden Produktes und der technologisch begründeten Forderung nach hoher Anfangshaftfestigkeit der Verklebung aufzulösen ist. Überraschenderweise konnte gefunden werden, daß eine Rezeptur auf Basis 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und Polyhexamethylenglykoladipinat und/oder Polybutylenglykoladipinat, synthetisiert in einem Kennzahlbereich (NCO/OH-Verhältnis) von 0,85 bis 1,08 und einem Urethangruppengehalt von maximal 8 Mol % bei bevorzugter Anwesenheit eines Kettenregulators (primärer Alkohol wie z. B. n-Dekanol) eine gute Verarbeitbarkeit auf dem Reaktionsextruder sowohl mittels Strang- als auch Unterwassergranulierung bei überraschend hohen Löse- und Adhäsionseigenschaften des Fertigproduktes gewährleistet. Dabei kann der Urethangruppengehalt im Bereich von 5 bis 8 Mol % entweder ausgehend vom Molekulargewicht des Polyhexamethylenglykoladipinats und/oder Polybutylenglykoladipinats und/oder durch anteilmäßige Zugabe eines geringen niedermolekularen, bis maximal 0,45 Mol, bezogen auf 1 Mol Polyesteralkohol, Diolanteils variiert werden.

Als Diol können dabei bevorzugt verwendet werden:

1,4-Butandiol; 1,6-Hexandiol bzw. Gemische dieser beiden Diole. Ausgehend von der gewünschten dynamischen Viskosität des Produktes und seinem Molekulargewicht (als Maßzahl gilt hier üblicherweise die charakteristische Viskosität) können übliche Zusätze, wie Beschleuniger, Katalysatoren, Kettenregulatoren und Inhibitoren zum Einsatz gelangen.

Für das Polyhexamethylen- bzw. Polybutylenglykoladipinat mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 3000, vorzugsweise von 1500 bis 2500, ist eine Säurezahl $\geq 1,0$ mg KOH/g, bevorzugt $\leq 0,5$ mg KOH/g notwendig. Gegebenenfalls können säurezahl-senkende Carbodiimide, vorzugsweise N,N'-Diphenyl-2,2', 4,4'-(bzw. 6,6')-tetraisopropylcarbodiimid in Größenordnungen von 0,7 bis 1,7 Masseprozent dem Polyester zugesetzt werden.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist es möglich, Polyurethan-Klebstoffe im Reaktionsextruder auf effektive Weise herzustellen. Diese Klebstoffe zeichnen sich durch ausgezeichnete Adhäsionseigenschaften, eine hohe Anfangshaftfestigkeit sowie durch eine rückstandsfreie und rasche Löslichkeit in schwach polaren Lösungsmitteln aus.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll nachstehend an 3 Ausführungsbeispielen näher erläutert werden:

Beispiel 1

In einem Vorratsbehälter wird ein Polyhexamethylenglykoladipinat mit der mittleren Molmasse von 1500, einer OH-Zahl von 74,5, einer Säurezahl von 0,54 und einem Wassergehalt von 0,02 % mit dem primären Alkohol n-Dekanol als Kettenbegrenzer in einer Konzentration von 1,11 ml/kg Polyol homogen vermischt und auf 90 °C temperiert. In einem zweiten gerührten Vorratsbehälter wird 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), dessen NCO-Gehalt zu 33,49 % und dessen Klarpunkt mit 40,3 °C bestimmt wurden, ebenfalls bei 90 °C vorgelegt. Mittels zweier Präzisions-Dosierpumpen werden stündlich 25 118 g des Polyol-Gemisches und 4334 g des MDI jeweils mit 90 °C kontinuierlich einem Mischaggregat zugeführt.

Das NCO/OH-Verhältnis am Mischkopfeintritt beträgt 1,008. Die eintretenden Komponenten werden während einer mittleren Verweilzeit von 0,85 min. bei hohen Schergeschwindigkeiten intensiv vermischt. Infolge der freiwerdenden Reaktionswärme und der eingetragenen mechanischen Mischenergie erwärmt sich die Schmelze bis zum Mischkopfaustritt auf ca. 238 °C. Der Mischkopf ist auf einem Reaktionsextruder aufgesetzt, von dessen Schneckenkanälen die austretende Schmelze unmittelbar aufgenommen und weitergefördert wird. Die Polyurethan-Schmelze

wird dabei weiter homogenisiert und reagiert bei einer auf 160 °C abfallenden Temperatur weiter aus und wird schließlich nach einer Verweilzeit von 3,9 min. in einem Formwerkzeug zu Strängen von 3 ... 5 mm Ø ausgepreßt.

Die Stränge werden durch ein Kühlwasserbad gezogen (Wassertemperatur 22 °C), wo sie nach einer Kühlzeit von 100 s in einem kristallisierten Zustand granuliert werden können.

Das Granulat ist gleichmäßig und vollkommen rieselfähig.

Proben des Granulats werden sofort nach Entfernen des anhaftenden Kühlwassers analysiert. Der NCO-Restgehalt liegt bei 0,064 %, die charakteristische Viskosität beträgt 0,78.

Eine Lösung aus 20 % Feststoff in Ethylacetat weist eine dynamische Viskosität von 4820 mPa.s aus. Eine völlig homogene Lösung wurde bei einem 1 kg-Ansatz bereits nach einer Rühr- bzw. Lösezeit von 3 Stunden erreicht. Viskositätsänderungen über die Zeit wurden auch nach 6 Monaten nicht beobachtet.

Die Proben blieben frei von unlöslichen Bestandteilen (Gele). Das in Ethylacetat gelöste Produkt wird mit 3 % Härter (Polymethylenpolyphenylisocyanat) versetzt, wobei die Topfzeit über 20 h liegt, und entsprechend der TGL 28 240/05 unter Verwendung der Prüfkörperkombination Kunstleder/synthetischer Kautschuk (mittelhart), ohne jegliche Prüfkörpervorbehandlung, verprobt.

Anfangshaftfestigkeit (N/cm):	1,6
nach 1 min. Preßdruck	

Schälfestigkeit (N/cm):	6,7
-------------------------	-----

Schälfestigkeit (N/cm):	8,9
nach Hydrolyse	
(Probenlagerung 24 h in dest. Wasser)	

Beispiel 2

In einem Vorratsbehälter wird ein Polyhexamethylenglykoladi-
pinat mit der mittleren Molmasse 2000, einer OH-Zahl von
56,9, einer Säurezahl von 0,34 und einem Wassergehalt von
0,009 % mit n-Dekanol als Kettenbegrenzer in einer Konzen-
tration von 1,11 ml/kg Polyol und Butandiol-1,4 in einer
Konzentration von 12,78 g/kg Polyol homogen vermischt und
auf 90 °C temperiert. In einem zweiten gerührten Vorrats-
behälter wird 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), dessen
NCO-Gehalt zu 33,47 % und dessen Klarpunkt mit 40,8 °C be-
stimmt wurden, ebenfalls bei 90 °C vorgelegt. Mittels zweier
Präzisions-Dosierpumpen werden stündlich 25 759 g des
Polyol-Gemisches und 4003 g des MDI jeweils mit 90 °C kon-
tinuierlich einem Mischaggregat zugeführt.

Das NCO/OH-Verhältnis am Mischkopfeintritt beträgt 0,958.
Die eintretenden Komponenten werden während einer mittleren
Verweilzeit von 0,85 min. bei hohen Schergeschwindigkeiten
intensiv vermischt. Infolge der freiwerdenden Reaktionswär-
me und der eingetragenen mechanischen Mischenergie erwärmt
sich die Schmelze bis zum Mischkopfaustritt auf ca. 235 °C.
Der Mischkopf ist auf einem Reaktionsextruder aufgesetzt,
von dessen Schneckenkanälen die austretende Schmelze unmit-
telbar aufgenommen und weitergefördert wird. Die Polyurethan-
Schmelze wird dabei weiter homogenisiert und reagiert bei
einer auf 160 °C abfallenden Temperatur weiter aus und wird
schließlich nach einer Verweilzeit von 3,9 min. in einem
Formwerkzeug zu Strängen von 3 ... 5 mm Ø ausgepreßt.
Die Stränge werden durch ein Kühlwasserbad gezogen (Wasser-
temperatur 22 °C), wo sie nach einer Kühlzeit von 100 s in
einem kristallisierten Zustand granuliert werden können. Das
Granulat ist gleichmäßig und vollkommen rieselfähig.
Proben des Granulats werden sofort nach Entfernen des anhaften-
den Kühlwassers analysiert. Der NCO-Restgehalt liegt bei

0,057 %, die charakteristische Viskosität beträgt 0,71.

Eine Lösung aus 20 % Feststoff in Ethylacetat weist eine dynamische Viskosität von 3480 mPa.s aus.

Eine völlig homogene Lösung wurde bei einem 1 kg-Ansatz bereits nach einer Rühr- bzw. Lösezeit von 3 Stunden erreicht. Viskositätsänderungen über die Zeit wurden auch nach 6 Monaten nicht beobachtet.

Die Proben blieben frei von unlöslichen Bestandteilen (Gele). Das in Ethylacetat gelöste Produkt wird mit 3 % Härter (Polymethylenpolyphenylisocyanat) versetzt, wobei die Topfzeit über 20 h liegt und entsprechend der TGL 28 240/05 unter Verwendung der Prüfkörperkombination Kunstleder/synthetischer Kautschuk (mittelhart), ohne jegliche Prüfkörpervorbehandlung, verprobt.

Anfangshaftfestigkeit (N/cm):	1,1
nach 1 min. Preßdruck	

Schälfestigkeit (N/cm):	8,6
Schälfestigkeit (N/cm):	9,4
nach Hydrolyse	
(Probenlagerung 24 h in	
dest. Wasser)	

Beispiel 3

In einem Vorratsbehälter wird ein Polybutylenglykoladipinat mit der mittleren Molmasse 2000, einer OH-Zahl von 55,8, einer Säurezahl von 0,27 und einem Wassergehalt von 0,01 % mit n-Dekanol als Kettenbegrenzer in einer Konzentration von 1,16 ml/kg Polyol und 1,4-Butandiol in einer Konzentration von 12,78 g/kg Polyol homogen vermischt und auf 90 °C temperiert. In einem zweiten gerührten Vorratsbehälter wird 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) ebenfalls bei 90 °C vorgelegt. Mittels zweier Präzisions-Dosierpumpen werden stündlich 25746 g des Polyol/Diol-Gemisches und 4000 g des

MDI jeweils mit 90 °C kontinuierlich einem Mischaggregat zugeführt. Die eintretenden Komponenten werden während einer mittleren Verweilzeit von 0,85 min. bei hohen Schergeschwindigkeiten intensiv vermischt. Infolge der freiwerdenden Reaktionswärme und der eingetragenen mechanischen Mischenergie erwärmt sich die Schmelze bis zum Mischkopfaustritt auf ca. 240 °C. Der Mischkopf ist auf einen Reaktionsextruder aufgesetzt, von dessen Schneckenkanälen die austretende Schmelze unmittelbar aufgenommen und weitergefördert wird. Die Polyurethan-Schmelze wird dabei weiter homogenisiert und reagiert bei einer auf ca. 160 °C abfallenden Temperatur weiter aus und wird schließlich nach einer Verweilzeit von 3,9 min. in einem Formwerkzeug, an das rotierende Messer in einem Wasserstrom angepreßt werden, ausgetragen und gleichzeitig kugelförmig granuliert. Nach Abtrennen des Wassers erhält man ein gut rieselfähiges Granulat, das den Anforderungen der TGL 28240 genügt.